

PCTWELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : B01D 69/08, 67/00, D01D 5/24		A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 96/38221
		(43) Internationales Veröffentlichungsdatum:	5. December 1996 (05.12.96)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE96/00897		(81) Bestimmungsstaaten: JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).	
(22) Internationales Anmeldedatum: 23. Mai 1996 (23.05.96)			
(30) Prioritätsdaten: 195 20 188.4 1. Juni 1995 (01.06.95) DE		Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i>	
(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): GKSS-FORSCHUNGSZENTRUM GEESTHACHT GMBH [DE/DE]; Max-Planck-Strasse, D-21502 Geesthacht (DE).			
(72) Erfinder; und			
(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): KLÖTZER, Rebecca [DE/DE]; Kielortallee 4, D-20144 Hamburg (DE). SEIBIG, Bernd [DE/DE]; Strandweg 17, D-21502 Geesthacht (DE). PAUL, Dieter [DE/DE]; Wolfswerder 25, D-14532 Kleinmachnow (DE). PEINEMANN, Klaus-Viktor [DE/DE]; Bellevueberg 34, D-21502 Geesthacht (DE).			
(74) Anwalt: NIEDMERS, Ole; Niedmers & Partner, Stahlwiete 23, D-22761 Hamburg (DE).			
(54) Title: METHOD OF PRODUCING HOLLOW FIBRE POLYMER MEMBRANES			
(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON POLYMER-HOHLFADENMEMBRANEN			
(57) Abstract <p>The invention concerns a method of producing hollow fibre polymer membranes in which a polymer is guided through an extruder in order to form the hollow fibre membranes. Before entering a melt-forming extrusion tool of the extruder, the polymer is charged under pressure with gas. As a result of a predetermined pressure drop occurring as the polymer leaves the extruder and of the accompanying expansion of the gas in the polymer, a porous hollow fibre membrane is formed.</p>			
(57) Zusammenfassung <p>Es wird ein Verfahren zur Herstellung von Polymer-Hohlfadenmembranen vorgeschlagen, bei dem ein Polymer zur Bildung der Hohlfadenmembranen durch eine Extrusionseinrichtung geführt wird. Das Polymer wird unter Druck vor Eintritt in ein die Schmelze formendes Extrusionswerkzeug der Extrusionseinrichtung mit Gas beladen, wobei sich infolge eines beim Austritt des Polymers aus der Extrusionseinrichtung in vorbestimmbarem Maße erfolgenden Druckabfalls und der damit einhergehenden Expansion des Gases im Polymer eine poröse Hohlfadenmembran bildet.</p>			

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AM	Armenien	GB	Vereinigtes Königreich	MX	Mexiko
AT	Österreich	GE	Georgien	NE	Niger
AU	Australien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BB	Barbados	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BE	Belgien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BF	Burkina Faso	IE	Irland	PL	Polen
BG	Bulgarien	IT	Italien	PT	Portugal
BJ	Benin	JP	Japan	RO	Rumänien
BR	Brasilien	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
BY	Belarus	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CA	Kanada	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KR	Republik Korea	SG	Singapur
CG	Kongo	KZ	Kasachstan	SI	Slowenien
CH	Schweiz	LI	Liechtenstein	SK	Slowakei
CI	Côte d'Ivoire	LK	Sri Lanka	SN	Senegal
CM	Kamerun	LR	Liberia	SZ	Swasiland
CN	China	LU	Litauen	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LV	Lettland	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	MC	Monaco	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MD	Republik Moldau	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MG	Madagaskar	UA	Ukraine
EE	Estland	ML	Mali	UG	Uganda
ES	Spanien	MN	Mongolei	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	MR	Mauretanien	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MW	Malawi	VN	Vietnam
GA	Gabon				

Verfahren zur Herstellung von Polymer-Hohlfadenmembranen

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Polymer-Hohlfadenmembranen, bei dem ein geschmolzenes Polymer zur Bildung der Hohlfadenmembranen durch eine Extrusionseinrichtung geführt wird.

Hohlfadenmembranen dieser Art werden zur Trennung von Stoffgemischen nach dem sogenannten Siebmechanismus genutzt. Art und Größe der in diesen Membranen ausgebildeten Poren, insbesondere derjenigen an der Membranoberfläche, entscheiden über die Trenneigenschaften der Membranen. Aufgrund der großen Porosität wird bei Hohlfadenmembranen eine hohe Permeabilität pro Volumeneinheit erreicht.

Bei einem bekannten Verfahren dieser Art (US-PS 3 745 202) wird eine Mischung aus Polymeren und Weichmachern

aus der Schmelze extrudiert, wobei der sich nachfolgend bildende Hohlfaden im geschmolzenen Zustand verstreckt und entweder an Luft, im Wasserbad oder in einer wässrigen Lösung eines Weichmachers verfestigt wird. Dabei bildet sich ein poröser Hohlfaden. Der nicht flüchtige Weichmacher muß anschließend herausgewaschen werden, wobei die eigentliche Membranbildung dann durch eine Nachbehandlung mit heißem Wasser und anschließend mit einer wässrigen Lösung aus Dioxan, Ameisensäure oder einer Substanz erfolgt, die Lösungsmittleigenschaften gegenüber den Polymeren besitzt. Die in der Membran schließlich verbleibenden Zusatzstoffe müssen am Ende des Prozesses auf aufwendige Weise entfernt werden.

Darüber hinaus sind eine Vielzahl anderer Verfahren bekannt, bei denen ähnlich wie in dem vorangehend beschriebenen bekannten Verfahren Hohlfadenmembranen durch Extrusion von Polymeren aus der Schmelze hergestellt werden. In der US-PS 3 873 653 wird die Herstellung von Hohlfadenmembranen aus Celluloseacetat beschrieben, wobei dichte Hohlfäden aus der Schmelze extrudiert werden und anschließend durch nachträgliche chemische Behandlung mit Formamid die eigentliche Membran gebildet wird. In der DE-PS 28 33 493 wird ein Verfahren beschrieben, bei dem eine binäre Mischung von Poly(propylen) und einem monomeren Amin oberhalb der Entmischungstemperatur extrudiert wird und durch anschließende Fällung in ein Bad aus dem selben Amin unterhalb der Entmischungstemperatur die eigentliche Membranbildung erfolgt. Anschließend muß das Fällungsmittel aus der Membran entfernt werden. Diese bekannten Verfahren zeichnen sich dadurch nachteilig aus, daß die gebildeten Hohlfäden in mehr oder weniger aufwendigen physikalischen und/oder chemischen Nachbehandlungsschritten nach dem eigentlichen Extrusionsvorgang

behandelt werden müssen, um die gewünschten Membraneigenschaften zu erhalten, und zusätzlich vielfach von Bestandteilen wie Lösungsmitteln, Weichmachern und dergleichen auf aufwendige Weise befreit werden müssen, da diese zusätzlichen Mittel, würden sie in der Hohl-fadenmembran verbleiben, die Hohl-fadenmembran für die allermeisten Anwendungsgebiete ungeeignet machen würden.

Es kann also davon ausgegangen werden, daß die bekannten Verfahren einschließlich des eingangs genannten bekannten Verfahrens entweder zur Herstellung der Hohl-fadenmembranen Lösungsmittel benötigen, die in nachfolgenden Prozeßschritten aus der Membran entfernt werden müssen und nachteiligerweise zudem in geringen Mengen in der entstandenen Membran zurückbleiben, oder daß chemische Substanzen als Zusatzstoffe bei der Ausführung des Verfahrens benutzt werden, beispielsweise Weichmacher, Porenbildner, Ätzchemikalien usw., die ebenfalls entweder aus der entstandenen Membran mit aufwendigen Verfahrensschritten z.B. durch Extraktion, Filtern und Waschen entfernt werden müssen oder aber in der Membran als Reststoffe zurückbleiben.

Darüber hinaus sind Verfahren bekannt, bei denen durch Extrusion aus der Schmelze reiner Polymere ohne weitere zusätzliche Komponenten Hohl-fadenmembranen hergestellt werden. Ein bekanntes Verfahren dieser Art wird in der JP-PS 01 014 315 beschrieben. Dabei wird ein thermoplastisches Polymer aus der Schmelze extrudiert und auf eine Temperatur unterhalb der Schmelztemperatur für mindestens 1 min getempert, um einen Kristallisationsgrad von 25-50% zu erreichen. Anschließend werden nacheinander Kaltverstreckung unterhalb der Schmelztemperatur und Schulter-Hals-Verstreckung oberhalb der Schmelztemperatur in mehreren Verfahrensschritten

durchgeführt und eine Porenbildung erreicht. Es sind weitere ähnliche Verfahren bekannt, bei denen durch eine thermisch-mechanische Nachbehandlung eine Porenbildung in schmelzextrudierten, dichten Hohlfäden erreicht wird, so werden in der JP-PS 01 099 610 und der JP-PS 01 027 607 die Herstellung von Hohlfadenmembranen aus Poly-(ethylen-co-chlortrifluorethylen) und in der US-PS 5 232 642 die Herstellung von Hohlfadenmembranen aus Poly-(propylen) beschrieben. Die vorangehend genannten Verfahren unterscheiden sich dabei in den verschiedenen thermischen und mechanischen, auf das Polymer abgestimmten Verfahrensschritten. Die Dauer der Wärmebehandlung zur gezielten Kristallisation der Polymere variiert dabei zwischen 1 min und 30 min.

Die bisher bekannten Verfahren einschließlich der beschriebenen bekannten Verfahren zur Herstellung von Hohlfadenmembranen durch Extrusion aus einer reinen Polymerschmelze nach Extrusion aus der Schmelze und anschließender thermischer und mechanischer Nachbehandlung haben den Nachteil, daß sie sich nur für teilkristalline bzw. kristallisierbare Polymere anwenden lassen und daß ein Erreichen hoher Spinnengeschwindigkeiten durch die Dauer der Wärmebehandlung behindert wird.

Es ist daher Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein Verfahren der eingangs genannten Art zu schaffen, mit dem sehr hohe Spinnengeschwindigkeiten von mehr als 2.000 mm/min erzielt werden können und dabei keine Zusatz- und Hilfsstoffe verwendet werden müssen, d.h. eine zeit- und kostenintensive Entfernung dieser Stoffe aus der gebildeten Hohlfadenmembran nicht nötig ist, wobei das Verfahren einfach, kostengünstig und kontinuierlich ausführbar sein soll.

Gelöst wird die Aufgabe gemäß der Erfindung dadurch, daß das Polymer unter Druck vor Eintritt in ein die Schmelze formendes Extrusionswerkzeug der Extrusionseinrichtung mit Gas beladen wird, wobei sich infolge eines beim Austritt des Polymers aus der Extrusionseinrichtung in vorbestimmbarem Maße erfolgenden Druckabfalls und der damit einhergehenden Expansion des Gases im Polymer eine poröse Hohlfadenmembran bildet.

Der Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens liegt im wesentlichen darin, daß sich die mikrozellulären Hohlräume (Poren) in der Hohlfadenmembran auf sehr einfache und elegante Weise auf fortwährend reproduzierbare Weise vollständig selbständig ausbilden und zwar in dem Augenblick, wo die Hohlfadenmembran die Extrusionseinrichtung verläßt. Das Verfahren hat zudem den Vorteil, daß es absolut ohne chemisch reagierende Fremdstoffe ausgeführt werden kann, d.h. ein Nachbehandeln zur Entfernung der an sich für die fertige Hohlfadenmembran schädlichen Zusatzstoffe ist nicht erforderlich, wobei in der erfindungsgemäß hergestellten Membran auch keine noch so geringen Restbestandteile an Zusatzstoffen, wie man es von bisher bekannten Verfahren dieser Art kannte, verbleiben. Dabei sind vorteilhafterweise an das Gas zur Beladung des Polymers keine besonderen Forderungen gestellt, d.h. dieses kann beispielsweise einfacher Stickstoff, Kohlendioxyd oder ein beliebiges anderes nicht reaktionsfähiges bzw. Gasgemisch sein. Die Expansion des Gases nach dem Austritt des Polymers bzw. der so gebildeten Hohlfadenmembran aus der Extrusionseinrichtung führt faktisch zu einem Aufschäumen des geschmolzenen Polymers und somit zur Ausbildung der Poren in der Membranwand.

Vorzugsweise wird das gasbeladene Polymer vor Eintritt in die Extrusionseinrichtung auf eine Temperatur oberhalb der Erweichungstemperatur erwärmt, wobei vorteilhafterweise bei amorphen Polymeren die Temperatur oberhalb von deren Glasübergangstemperatur liegt, wohingegen vorteilhafterweise die Temperatur bei kristallinen Polymeren oberhalb von deren Schmelztemperatur liegt. Es ist also erfindungsgemäß vorteilhafterweise möglich, sowohl amorphe als auch teilkristalline Polymere mittels des erfindungsgemäßen Verfahrens zur Ausbildung von Hohlfadenmembranen zu verbinden, wobei das Verfahren an die unterschiedlich zu verwendenden Polymere durch Einstellung der Extrusionstemperatur des Polymers durch Anpassung an die unterschiedlichen Erweichungstemperaturen unterschiedlicher Polymere angepaßt werden kann.

Zudem ist das Verfahren vorteilhafterweise auch nicht nur auf Polymere, sondern auch auf Polymergemische anwendbar, d.h. das erfindungsgemäße Verfahren ist nicht auf bestimmte Polymere beschränkt, vielmehr können alle thermoplastischen Polymere bei der Ausführung des erfindungsgemäßen Verfahrens Verwendung finden in Abhängigkeit der gewünschten Membranparameter im Hinblick auf die Art der gewünschten Anwendung bzw. des Einsatzes der Membran.

Die Art der Beladung des Polymers mit dem Gas vor Eintritt in das die Schmelze formende Extrusionswerkzeug der Extrusionseinrichtung kann grundsätzlich auf verschiedene Weise erfolgen. So ist es beispielsweise vorteilhafterweise möglich, die Beladung des Polymers mit dem Gas in einem der Extrusionseinrichtung vorgeschalteten Autoklaven erfolgen zu lassen, es ist aber auch vorteilhafterweise möglich, die Beladung des

Polymers mit einem Gas erst unmittelbar in der Extrusionseinrichtung selbst erfolgen zu lassen. Die unterschiedlichen Möglichkeiten der Beladung des Polymers mit dem Gas wird in Abhängigkeit der gewünschten Eigenschaften der Polymermembran und/oder in Abhängigkeit der zur Verfügung stehenden Apparatur zur Ausführung des Verfahrens gewählt werden können.

Wie schon erwähnt, ist beim erfindungsgemäßen Verfahren eine chemische Nachbehandlung der die Extrusionseinrichtung verlassenden Hohl-fadenmembran nicht nötig, da die Hohl-fadenmembranen ohne Rückstände von Zusatzmitteln erzeugt werden. Gleichwohl kann es vorteilhaft sein, die die Extrusionseinrichtung verlassende Hohl-fadenmembran zur Modifikation ihrer physikalischen Dimensionen zu verstrecken, d.h. die gewünschten Dimensionen der Hohl-fadenmembran einzustellen. Dieses kann auf an sich bekannte Weise erfolgen.

Um aber auch die Trenneigenschaften der Hohl-fadenmembran nach ihren Herstellungsvorgang durch die Extrusionseinrichtung noch beeinflussen zu können, ist es vorteilhaft, die Hohl-fadenmembran während des Verstreckungsvorganges mit Wärme zu behandeln, d.h. der Hohl-fadenmembran Wärme zuzufügen bzw. von dieser Wärme abzuführen, wobei die Abkühlung zudem zu einer Stabilisierung der Hohl-fadenmembran führt.

Zudem ist es bei einer weiteren vorteilhaften Ausgestaltung des Verfahrens sinnvoll, daß der beim Extrusionsvorgang in der Hohl-fadenmembran sich zielgemäß bildende Innenraum mit einem zweiten Gas zur Modifikation der inneren Wandschicht beaufschlagt wird, d.h. es ist damit eine Einstellung der Trenneigenschaft der

Membran insbesondere im Bereich der inneren Wandschicht der Membran gezielt möglich.

Um eine vorteilhafte Beeinflussung der Hohlfadenmembran nach dem Austritt aus der Extrusionseinrichtung im Zuge der Behandlung des Innenraums der Hohlfadenmembran mit dem zweiten Gas zu erreichen, ist es vorteilhaft, daß sich die Zusammensetzung und/oder der Druck des das Polymer beladenden Gases und des die Hohlfadenmembran innen beaufschlagenden zweiten Gases unterscheidet.

Wie oben erwähnt, ist das erfindungsgemäße Verfahren sowohl zur Verwendung von thermoplastischen Polymeren als auch thermoplastischen Polymergemischen geeignet. Demzufolge kann auch vorzugsweise der Extrusionsvorgang des Polymers beim erfindungsgemäßen Verfahren derart gewählt werden, daß gleichzeitig eine Mehrzahl unterschiedlicher Polymere und/oder Polymergemische zur Bildung eines vorbestimmbaren Porositätsgradienten über den Querschnitt der Hohlfadenmembran extrudierbar sind.

Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren sind vorteilhafterweise Hohlfadenmembranen herstellbar mit Eigenschaften, die die Verwendung im human- und tiermedizinischen sowie im bio- und umwelttechnischen Bereich erlauben, d.h. in Bereichen, wo auch geringste Restmengen von Zusatzmitteln im Membrankörper nachteilig und nicht akzeptabel sind, d.h. es sind Hohlfadenmembranen bereitstellbar, die sich durch eine sehr hohe Biokompatibilität auszeichnen, so daß sie zur Anwendung insbesondere auch im medizinischen Bereich sehr gut geeignet sind.

Die Erfindung wird nun anhand eines Ausführungsbeispiels im einzelnen beschrieben.

Ein thermoplastisches Polymer oder ein thermoplastisches Polymergemisch wird unter hohem Druck in einem Autoklaven mit einem Gas, beispielsweise Stickstoff oder Kohlendioxyd, einem Gasgemisch oder einem beliebigen anderen geeigneten Gas beladen. Das gasbeladene Polymer wird in einer Extrusionseinrichtung auf eine Temperatur oberhalb der Erweichungstemperatur, d.h. für amorphe Polymere oberhalb der Glasübergangstemperatur und für teilkristalline Polymere oberhalb der Schmelztemperatur, erwärmt. Dieses gasbeladene Polymer wird dann mittels einer Extrusionsdüse bzw. eines Extrusionswerkzeugs in geeigneter Form zu einem Hohlfa den geformt. Unmittelbar im Zuge des Austretens des Hohlfa dens aus der Extrusionseinrichtung erfolgt durch einen außen voreingestellten niedrigen Druck und des sich daraus ergebenden Druckabfalls bei Austritt aus der Extrusionsdüse eine Expansion des übersättigt im Polymer gelösten Gases. Dieses führt zu einem Aufschäumen des geschmolzenen Polymers und somit zur angestrebten Ausbildung von Poren in der Wand der sich somit bildenden Hohlfa denmembran. Die Stabilisierung der Hohlfa denmembran erfolgt durch die Erhöhung der Viskosität bei der Desorption des gelösten Gases und durch das Abkühlen. Die Größe und die Form der Poren werden durch die Extrusionsparameter wie dem Druck, der Temperatur, der Schneckenform und Geschwindigkeit sowie der Düsenform der Extrusionseinheit gesteuert bzw. eingestellt.

Nachfolgend kann die Hohlfa denmembran mittels eines weiteren Verstreckungsschrittes zur Anpassung an die gewünschte Dimension der Hohlfa denmembran behandelt werden. Dabei kann auch ein als Stützgas fungierendes zweites Gas eingesetzt werden, das in den sich beim Extrusionsvorgang in der Hohlfa denmembran bestimmungsgemäß bildenden Innenraum eingegeben wird,

wobei dieses zweite Gas zur gezielten Modifikation der inneren Wandschicht eingesetzt wird. Um dabei eine vorteilhafte Beeinflussung der sich gebildet habenden Hohlfadenmembran zu erreichen, wird die Zusammensetzung dieses den Hohlfadeninnenraum beaufschlagten zweiten Gases so gewählt, daß es eine andere Zusammensetzung und/oder einen anderen Druck als das Gas aufweist, welches das das Polymer sättigende Gas bildet. Grundsätzlich ist es auch möglich, daß in einem einzigen Verfahrensschritt verschiedene Polymere oder Polymergemische zusammen extrudiert werden, so daß auch auf diese Weise gezielt Porositätseigenschaften der hergestellten Hohlfadenmembran und auch gezielt ein Porositätsgradient über den Hohlfadenquerschnitt eingestellt werden bzw. wird.

Das voraufgeführte Verfahren gestattet die kontinuierliche Ausbildung bzw. Herstellung poröser Hohlfadenmembranen mit einer hohen Verfahrensgeschwindigkeit mit mehr als 2.000 m/min, wobei das Verfahren grundsätzlich für alle amorphen und auch teilkristalline Polymere, die sich zur Ausbildung von Membranen eignen, Verwendung finden kann. Zudem gestattet das Verfahren unter Verwendung dieser Polymeren auch die Ausbildung einer asymmetrischen Porositätsverteilung über den Membranquerschnitt unter Beibehaltung der hohen Herstellungsgeschwindigkeit der Hohlfadenmembranen. Eine Nachbehandlung ist, außer dem gegebenenfalls auszuführenden Verstrecken zur Einstellung der Dimension der Hohlfadenmembran, nicht erforderlich, da das Verbleiben von Rückständen aus Zusatzmitteln oder dergleichen in der mit dem erfindungsgemäßen Verfahren gebildeten Hohlfadenmembran nicht zu befürchten ist.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Polymer-Hohlfadenmembranen, bei dem ein geschmolzenes Polymer zur Bildung der Hohlfadenmembranen durch eine Extrusionseinrichtung geführt wird, dadurch gekennzeichnet, daß das Polymer unter Druck vor Eintritt in ein die Schmelze formendes Extrusionswerkzeug der Extrusionseinrichtung mit Gas beladen wird, wobei sich infolge eines beim Austritt des Polymers aus der Extrusionseinrichtung in vorbestimmbarem Maße erfolgenden Druckabfalls und der damit einhergehenden Expansion des Gases im Polymer eine poröse Hohlfadenmembran bildet.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das gasbeladene Polymer in der Extrusionseinrichtung auf eine Temperatur oberhalb der Erweichungstemperatur erwärmt wird.

3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Temperatur bei amorphen Polymeren oberhalb von deren Glasübergangstemperatur liegt.

4. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Temperatur bei kristallinen Polymeren oberhalb von deren Schmelztemperatur liegt.

5. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Polymer ein Polymergemisch ist.

6. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Beladung des Polymers mit einem Gas in einem der Extrusionseinrichtung vorgeschalteten Autoklaven erfolgt.

7. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Beladung des Polymers mit einem Gas in der Extrusionseinrichtung erfolgt.

8. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Extrusionseinrichtung verlassende Hohl-fadenmembran zur Modifikation ihrer Dimension verstreckt wird.

9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Hohl-fadenmembran während des Verstreckvorganges wärmebehandelt wird.

10. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß sich der beim Extrusionsvorgang in der Hohl-fadenmembran bildende Innenraum

mit einem zweiten Gas und/oder Gasgemisch zur Modifikation der inneren Wandschicht beaufschlagt wird.

11. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß sich die Zusammensetzung und/oder der Druck des das Polymer beladenen Gases und/oder Gasgemisches und des die Hohlfadenmembran innen beaufschlagenden zweiten Gases und/oder Gasgemisches unterscheidet.

12. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 5 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß der Extrusionsvorgang des Polymers derart gewählt wird, daß gleichzeitig eine Mehrzahl unterschiedlicher Polymere und/oder Polymergemische zur Bildung eines vorbestimmbaren Porositätsgradienten über den Querschnitt der Hohlfadenmembran extrudierbar sind.

13. Hohlfadenmembran, herstellbar gemäß dem Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 12, gekennzeichnet durch die Verwendung im human- und tiermedizinischen, bio-, prozess- und umwelttechnischen Bereich.

14. Hohlfadenmembranen, herstellbar gemäß dem Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 13, gekennzeichnet durch die Verwendung für die Dialyse, die Ultrafiltration, die Mikrofiltration sowie die Dämpferpermeation.

we/lm

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

In tional Application No
PCT/DE 96/00897

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 B01D69/08 B01D67/00 D01D5/24

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 6 B01D D01D B29C C08J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US,A,3 095 258 (SCOTT) 25 June 1963 see claims 1,3,4,7; figures 4A,4B; example VI see column 1, line 10 - column 2, line 8 see column 2, line 28 - line 66 see column 3, line 44 - line 49 see column 5, line 74 - column 6, line 17 see column 6, line 42 - line 51 ---	1-9,13, 14
A	US,A,1 487 807 (ROUSSET) 25 March 1924 see the whole document ---	1,6,7
A	GB,A,927 582 (PHILLIPS PETROLEUM COMP) 29 May 1963 see claims 5,9; figure see page 2, line 106 - page 3, line 27 --- -/--	1-9

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

25 September 1996

Date of mailing of the international search report

0 2. 10. 96

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+ 31-70) 340-3016

Authorized officer

Hoornaert, P

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/DE 96/00897

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE,A,28 33 493 (AKZO GMBH) 7 February 1980 cited in the application see claims 1,2,18-22; figure ---	1,13,14
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 013, no. 187 (C-592), 2 May 1989 & JP,A,01 014315 (MITSUBISHI RAYON CO LTD), 18 January 1989, cited in the application see abstract & DATABASE WPI Week 8909 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 89-063911 see abstract -----	1,13,14

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

In tional Application No

PCT/DE 96/00897

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US-A-3095258	25-06-63	NONE	
US-A-1487807	25-03-24	NONE	
GB-A-927582		BE-A- 606588 FR-A- 1301035	19-12-62
DE-A-2833493	07-02-80	AU-B- 531433 AU-A- 4932879 BE-A- 877929 CA-A- 1140308 CH-A- 644789 FR-A- 2432329 GB-A,B 2026381 LU-A- 81555 NL-A,C 7905816 SE-A- 7906441 US-A- 4564488 US-A- 4744906	25-08-83 07-02-80 16-11-79 01-02-83 31-08-84 29-02-80 06-02-80 31-10-79 04-02-80 01-02-80 14-01-86 17-05-88

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

In tionales Aktenzeichen
PCT/DE 96/00897

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 6 B01D69/08 B01D67/00 D01D5/24

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 6 B01D D01D B29C C08J

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehorende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US,A,3 095 258 (SCOTT) 25.Juni 1963 siehe Ansprüche 1,3,4,7; Abbildungen 4A,4B; Beispiel VI siehe Spalte 1, Zeile 10 - Spalte 2, Zeile 8 siehe Spalte 2, Zeile 28 - Zeile 66 siehe Spalte 3, Zeile 44 - Zeile 49 siehe Spalte 5, Zeile 74 - Spalte 6, Zeile 17 siehe Spalte 6, Zeile 42 - Zeile 51 ---	1-9,13, 14
A	US,A,1 487 807 (ROUSSET) 25.März 1924 siehe das ganze Dokument --- -/--	1,6,7

<input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen		<input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie	
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist		"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist	
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche 25. September 1996		Absendedatum des internationalen Recherchenberichts 02.10.96	
Name und Postanschrift der Internationale Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax (+ 31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter Hoornaert, P	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/DE 96/00897

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	GB,A,927 582 (PHILLIPS PETROLEUM COMP) 29.Mai 1963 siehe Ansprüche 5,9; Abbildung siehe Seite 2, Zeile 106 - Seite 3, Zeile 27 ---	1-9
A	DE,A,28 33 493 (AKZO GMBH) 7.Februar 1980 in der Anmeldung erwähnt siehe Ansprüche 1,2,18-22; Abbildung ---	1,13,14
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 013, no. 187 (C-592), 2.Mai 1989 & JP,A,01 014315 (MITSUBISHI RAYON CO LTD), 18.Januar 1989, in der Anmeldung erwähnt siehe Zusammenfassung & DATABASE WPI Week 8909 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 89-063911 siehe Zusammenfassung -----	1,13,14

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/DE 96/00897

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US-A-3095258	25-06-63	KEINE	
US-A-1487807	25-03-24	KEINE	
GB-A-927582		BE-A- 606588 FR-A- 1301035	19-12-62
DE-A-2833493	07-02-80	AU-B- 531433 AU-A- 4932879 BE-A- 877929 CA-A- 1140308 CH-A- 644789 FR-A- 2432329 GB-A,B 2026381 LU-A- 81555 NL-A,C 7905816 SE-A- 7906441 US-A- 4564488 US-A- 4744906	25-08-83 07-02-80 16-11-79 01-02-83 31-08-84 29-02-80 06-02-80 31-10-79 04-02-80 01-02-80 14-01-86 17-05-88